



ADG

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60213945 A

(43) Date of publication of application: 26.10.85

(51) Int. Cl.

G03C 7/34  
 // C07D207/34  
 C07D213/74  
 C07D233/88  
 C07D235/30  
 C07D239/54  
 C07D239/56  
 C07D249/14  
 C07D261/12  
 C07D265/30

(21) Application number: 59070512

(22) Date of filing: 09.04.84

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(72) Inventor: KOBAYASHI HIDETOSHI  
 YAMAKAWA KAZUYOSHI  
 ITO ISAMU  
 WATANABE TOSHIYUKI

## (54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOSENSITIVE MATERIAL

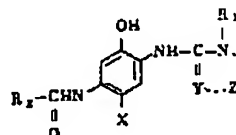
(57) Abstract:

PURPOSE: To improve color development performance and dispersibility, and to obtain a color image superior in heat and light fastness by using a specified cyan dye image-forming coupler.

CONSTITUTION: The cyan dye image-forming coupler is represented by the formula in which  $R_1$  is H, a group releasable by hydrolysis, or optionally substituted alkyl or aryl;  $R_2$  is optionally substituted alkyl, aryl, or heterocyclic, or optionally substituted amino; Y is N or monosubstd. C; Z is a nonmetallic atomic group necessary to form a 5-7-membered ring; and X is H or a group releasable when a cyan dye image is formed by the coupling reaction with the oxidation product of a color developing agent. This cyan dye image thus formed has superior fastness to light, heat, and humidity, and does not deteriorate development color density even when it is processed with a bleaching soln. low in oxidizing power or fatigued. Since it is superior in color development performance, high in sensitivity, and the obtainable max. density, it can reduce an amt. of silver chloride to be used for a photographic emulsion. It is suitable not only for ordinary processing, but also for

rapid processing or processing without using a color formation promoter, such as benzyl alcohol.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&amp;Japio



式中、 $R_1$ は水素原子、加水分解によつて脱離しうる基、又は置換もしくは無置換の、アルキルもしくはアリール基を表わし、 $R_2$ は置換もしくは無置換のアルキル、アリールもしくは複素環基または置換アミノ基を表わし、Yは置換原子またはモノ置換炭素原子を表わし、ZはN、炭素乃至アールの環形成に必要な非金属原子群を表わし、Xは

水素原子またはカラー現像主薬酸化物とのカップリング反応によるシアノ色素形成時、脱離しうる基を表わす。

| ⑤ Int. Cl.       | 識別記号 | 庁内整理番号                 | ⑬ 公開 昭和60年(1985)10月26日 |
|------------------|------|------------------------|------------------------|
| G 03 C 7/34      |      | 8205-2H                |                        |
| // C 07 D 207/34 |      | 7242-4C                |                        |
| 213/74           |      | 7138-4C                |                        |
| 233/88           |      | 7133-4C                |                        |
| 235/30           |      | 8413-4C                |                        |
| 239/54           |      | 7166-4C                |                        |
| 239/56           |      | 7166-4C                |                        |
| 249/14           |      | 6664-4C                |                        |
| 261/12           |      | 7166-4C                |                        |
| 265/30           |      | 7166-4C                |                        |
|                  |      | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全19頁) |                        |

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特 願 昭59-70512

⑯ 出 願 昭59(1984)4月9日

⑰ 発 明 者 小 林 英 俊 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑰ 発 明 者 山 川 一 義 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑰ 発 明 者 伊 藤 勇 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑰ 発 明 者 渡 辺 敏 幸 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑱ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地  
 会社

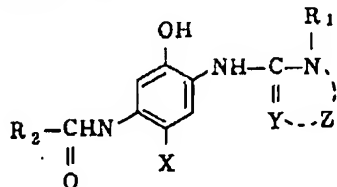
# 明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式〔I〕で表わされるシアン色素形成カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔I〕



式中、R<sub>1</sub> は水素原子、加水分解によつて解裂しうる基、又は置換もしくは無置換の、アルキルもしくはアリール基を表わし、R<sub>2</sub> は置換もしくは無置換のアルキル、アリールもしくは複素環状基または置換アミノ基を表わし；Yは窒素原子またはモノ置換炭素原子を表わし；Zは1員乃至7員の環形成に必要な非金属原子群を表わし；Xは

水素原子またはカラー現像主薬酸化体とのカップリング反応によるシアン色素形成時、離脱しうる基を表わす。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシアン色素形成カプラー、特に2位にヘテロ環アミノ基を有する新規なシアンカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(背景技術)

ハロゲン化銀写真感光材料に露光を与えたあと発色現像することにより酸化された芳香族一般アミン現像薬と色素形成カプラーとが反応し、色画像が形成される。一般に、この方法においては減色法による色再現法が使われ、青、緑、赤を再現するためにはそれぞれ補色の関係にあるイエロー、マゼンタ、およびシアンの色画像が形成される。シアン色画像の形成には、フェノール誘導体、あるいはナフトール誘導体がカプラーとして多く用いられている。カラー写真法においては、色形成

カプラーは現像液中に添加されるか、感光性写真乳剤層、もしくはその他の色像形成層中に内蔵され、現像によつて形成されたカラー現像薬の酸化体と反応することにより非拡散性の色素を形成する。

カプラーと発色現像主薬との反応はカプラーの活性点で行なわれ、この活性点に水素原子を有するカプラーは4当量カプラー、すなわち1モルの色素を形成するのに化学量論的に4モルの現像核を有するハロゲン化銀を必要とするものである。一方活性点に陰イオンとして離脱可能な基を有するものは2当量カプラー、すなわち1モルの色素を形成するのに現像核を有するハロゲン化銀を化学量論上、2モルしか必要としないカプラーであり、したがつて4当量カプラーに対して一般に感光層中のハロゲン化銀量を低減できる膜厚を薄くできるため、感光材料の処理時間の短縮が可能となり、さらに形成される色画像の鮮鋭度が向上する。

シアン色素形成カプラーとして知られているフ

エノール系カプラーあるいはナフトール系カプラーの中で、2位にウレイド基を有し更に5位にアシルアミノ基を有するフェノール系シアンカプラーは、他のシアンカプラーと比較して、発色現像によつて生成した色画像の熱あるいは光に対する堅牢性に優れている事が特開昭56-65134、同57-204543、同57-204544、同57-204545、同58-33249、同58-33250等の開示されている。確かに上記特許記載の2位ウレイド基置換カプラーは従来知られている2位アシルアミノ基置換フェノール系カプラーに較べその色画像の熱あるいは光に対する堅牢性は一段と向上してはいるが、長期間の保存を考えると未だ十分であるとは云い難く、更に優れた堅牢性を有するカプラーが属望されている。また、2倍にウレイド基および5倍にアシルアミノ基を有し更に4位に離脱しうる基を有するフェノール系2当量カプラーの多くはカップリング活性が不十分であるとか、色かぶりを与え易いとか、分散性が悪く塗布故障を起すとかあるいは

カプラー自身が不安定であり長期の保存に耐えないとかの欠点を有している。

(発明の目的)

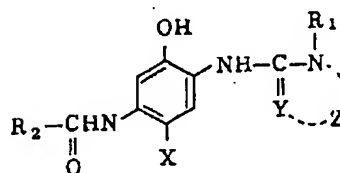
本発明の第1の目的は、発色画像の熱・光堅牢性に優れ、かつ発色性および分散性が著しく改良された新規フェノール系シアンカプラーを用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は酸化力の弱い漂白液あるいは、疲勞した漂白液で処理した場合においても発色濃度の低下がほとんどないカプラーを提供することにある。

(発明の構成)

本発明の目的は次の一般式〔I〕により表わされるシアン色素形成カプラーおよびこれを含むハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成されることを見出した。

一般式〔I〕



式中、 $R_1$  は水素原子、加水分解によつて解裂し得る基、又は置換もしくは無置換の、アルキルもしくはアリール基を表わし； $R_2$  は置換もしくは無置換の、アルキル、アリールもしくは複素環基又は置換アミノ基を表わし； $Y$  は窒素原子または $\text{—C—}$  を表わし； $Z$  は5員乃至7員の環形成に必要な非金属原子群を表わし； $X$  は水素原子またはカラー現像主薬酸化体とのカップリング反応によるシアン色素形成時に離脱し得る基を表わす。

以下に $R_1$ 、 $R_2$ 、 $X$ 、 $Y$ および $Z$ について詳述する。

$R_1$  は水素原子、加水分解によつて解裂し得る基（例えば、炭素数1～8の脂肪族の、炭素数7～12の芳香族もしくは異筋芳香族のアシル基）、

アルキル基(例えば、メチル基、ブチル基、ペンタデシル基、シクロヘキシル基など)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基など)が挙げられ、前記の、加水分解によつて解裂しうる基、アルキル基又はアリール基は、さらに他の置換基、例えばアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、ドデシル基、2-メトキシエトキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2,4-ジ-tertiaryアミノフェノキシ基、3-tertiaryブチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、ナフチルオキシ基など)、カルボキシ基、カルボニル基(例えば、アセチル基、テトラデカノイル基、ベンゾイル基など)、エステル基(例えば、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、ブトキシスルホニル基、トルエンスルホニルオキシ基など)、アミド基(例えば、アセチルアミノ基、エチルカルバモイル基、メタンスルホニルアミド基、ブチルフルフアモイル基など)、イミド基(例えば、サクシンイミド基、ヒ

メイルもしくは6員環ヘテロ環基(このヘテロ環は1個の窒素原子のほか、さらに酸素原子、硫黄原子および/または窒素原子を含有してもよい。たとえば、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、チアゾリル基、ピペラジル基など)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジブチルアミノ基、n-ドデシルアミノ基など)を要する。ここでR<sub>2</sub>で表わされるアルキル基、アリール基、ヘテロ環基およびアミノ基は各々置換基、例えばハロゲン原子(フッ素、塩素または臭素など)、シアノ基、水酸基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基など)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロピオノイルオキシ基、ブチロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、アシルアミノ基(例えば、ホルムアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基など)、スルホンアミド

ダントイニル基など)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基)、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及びハロゲン原子から選ばれた置換基で置換されていてもよい。R<sub>1</sub>としては、水素原子又は加水分解によつて解裂しうる基が好ましく、水素原子は特に好ましい。

R<sub>2</sub>は炭素数1~18のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、1-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基など)、炭素数1~18のアルケニル基(例えば、プロペニル基、ブテニル基、オクテニル基など)、炭素数1~18のアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェニルエチル基など)、炭素数1~18のアラルケニル基(例えば、フェニルプロペニル基など)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基など)、炭素数6~12のアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基など)、

基(例えば、メチルスルホンアミド基、オクチルスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基など)、スルフアモイル基(例えば、無置換スルフアモイル基、メチルスルフアヒル基、エチルスルフアモイル基、プロピルスルフアモイル基、フェニルスルフアモイル基など)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、オクチルスルホニル基、ベンゼンスルホニル基など)、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基など)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基など)、カルバモイル基(例えば、エチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基など)、リン酸アミド基(例えば、ジエチルリン酸エステルアミド基など)、ヘテロ環基(例えば、ピラゾリル基、トリアゾリル基など)などで置換されてもよい。これらの置

置換基はさらにこれらの置換基で置換されてもよく、又、置換基は同時に2個以上置換されてもよく、この場合置換基は同じでも異つてもよい。

Xは水素原子またはカラー現像主薬酸化体とのカップリング反応時、離脱しうる基を表わす。

Xの離脱し得る基としては、2当量フェノール系シアノカプラーおよび2当量ナフトール系シアノカプラーの離脱基として知られている任意の基を含むものであるが、より好ましくは、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素など)、置換または無置換のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、2-メトキシエトキシ基、3-カルボキシプロポキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基)、置換または無置換のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-tert-オクチルフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基など)、置換または無置換のヘテロ環オキシ基(例えば、2-ピリジルオキシ基、4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イ

ルオキシ基など)、置換または無置換のアルキルチオ基(例えばメチルチオ基、2-メタンスルホニルエチルチオ基、n-ドデシルチオ基など)、置換または無置換のアリールチオ基(例えばフェニルチオ基、4-n-ドデシルフェニルチオ基、2-メトキシ-tert-オクチルフェニルチオ基など)、置換または無置換のアルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、n-デシルスルホニル基、4-ヒドロキシブチルスルホニル基など)、置換または無置換のヘテロ環基(例えば、3-ニトロピラゾリル基、モルホリノ基、1-ベンジルー-tert-オキシヒダントイン-3-イル基など)を挙げることができる。更に例えば特開昭51-26034号に記載の色素像の色補正をするためのマスク効果を有するカラードカプラーとして機能させるためにXは置換又は無置換アリールアゾ基であつてもよいし、あるいは現像抑制剤(例えば1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾリルー-1-イルチオ基、3-プロモベンゾトリアゾルー-1-イル基など)であつてもよい。

これらの中で特に好ましいXとして水素原子、クロル原子、フッ素原子、アリールオキシ基、複素環オキシ基、およびアルコキシ基を挙げることが出来る。アリールオキシ基は、特に好ましい。

Yは窒素原子または $\text{=C}^{\text{--}}\text{R}_3$ を表わし、 $\text{R}_3$ は $\text{R}_1$ と同義である。

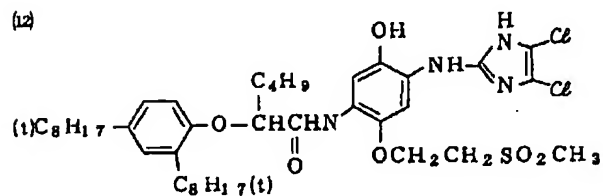
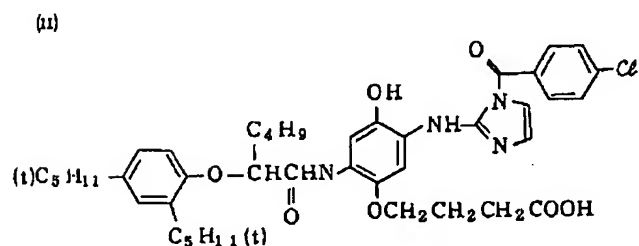
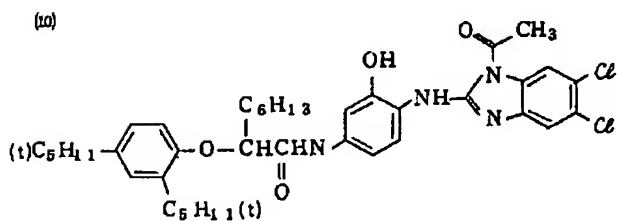
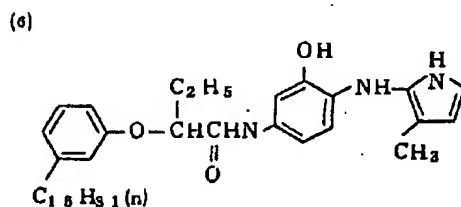
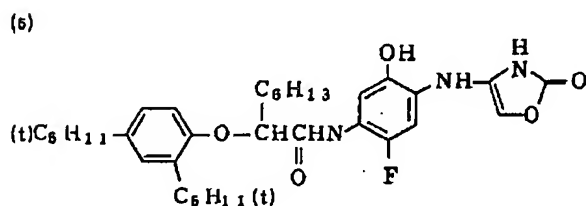
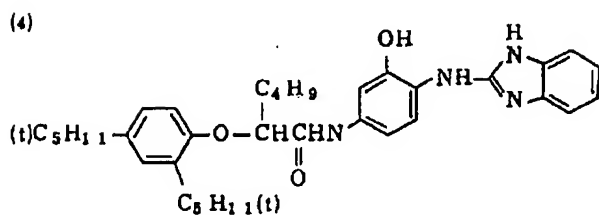
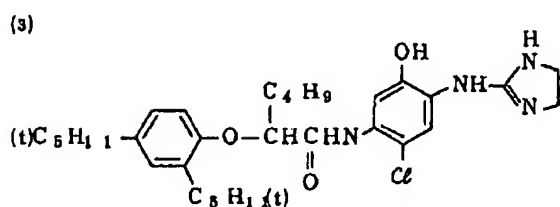
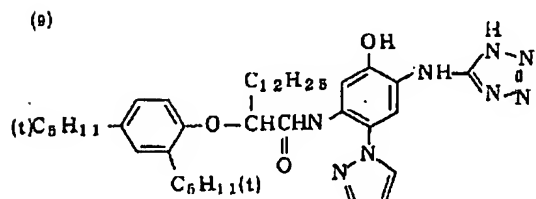
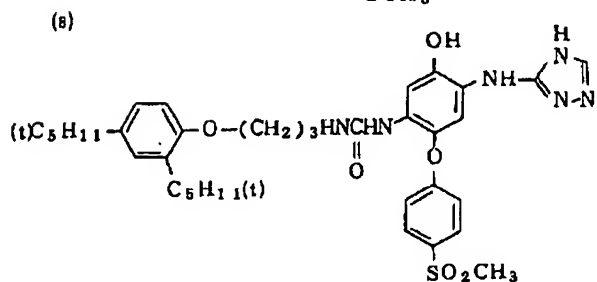
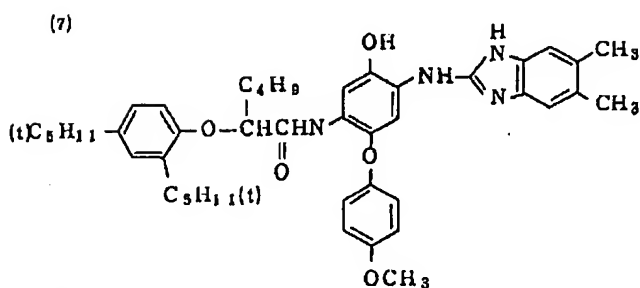
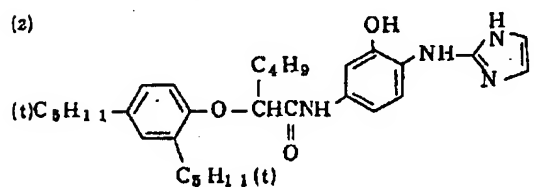
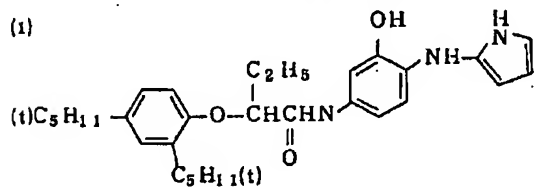
Zは5員乃至7員環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、Yが窒素原子の場合、Zによつて形成されるヘテロ環は、好ましくは置換または無置換の、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、ピリミジン環、ジヒドロピリミジン環、オキサジン環、インドール環、イソインドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、フラザン環、2-オキサゾロン環、5-イソオキサゾロン環、1, 4-オキサジン環、チアゾール環、2-チアゾロン環、ウラシル環、等を表わす。

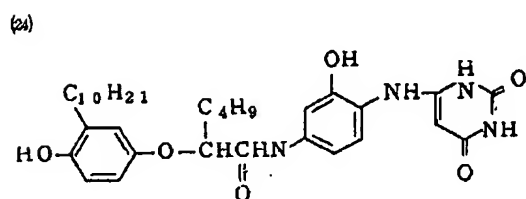
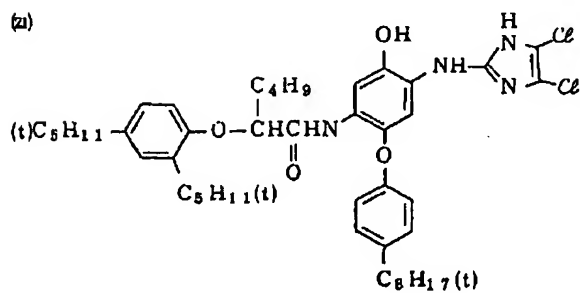
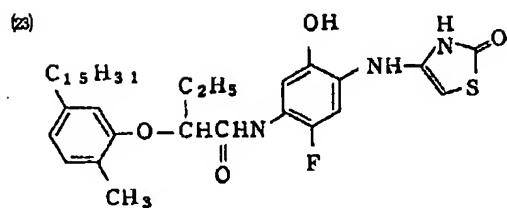
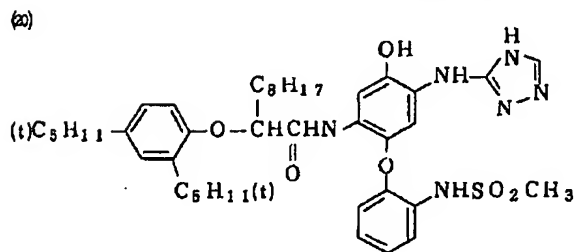
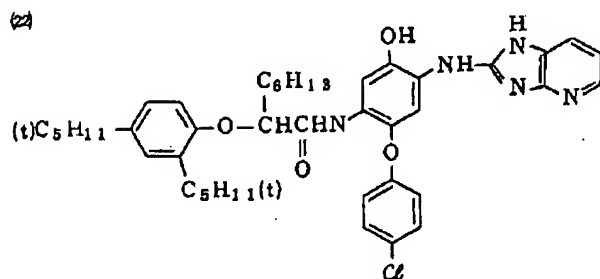
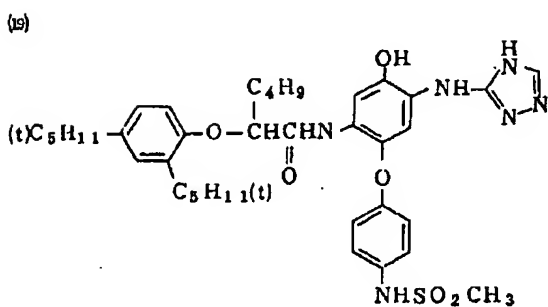
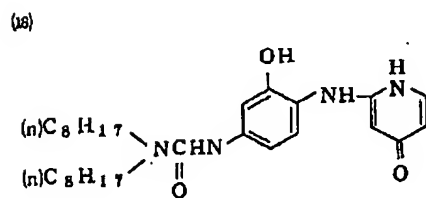
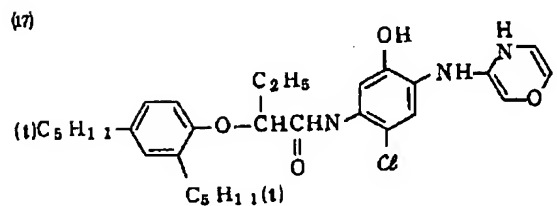
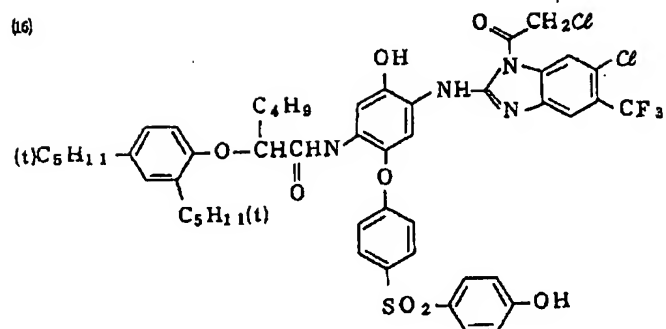
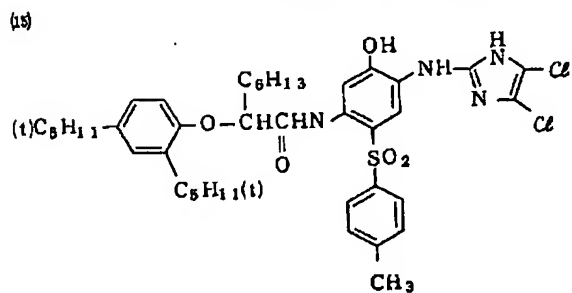
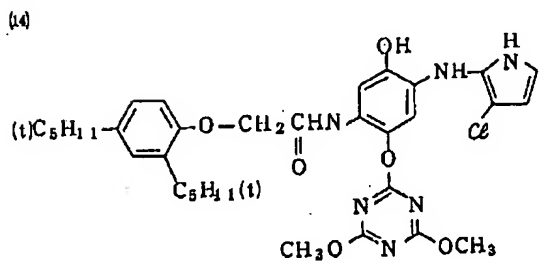
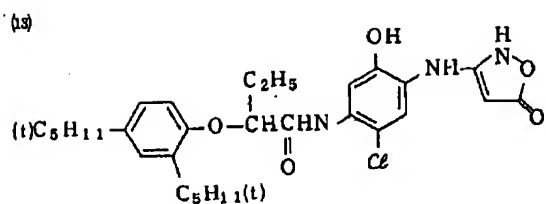
またYが $\text{R}_3$ 置換炭素原子の場合、Zによつて形成されるヘテロ環は置換または無置換のピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾリン環、テトラヒドロピリジン環、ジヒドロピペラジン環、アゼピン環等を表わす。

前記一般式(I)で示される化合物(以下本発明のカプラーと称す)は、フェノールの2位にヘテロ環で置換されたアミノ基を有し、該ヘテロ環は、 $\text{SP}^2$ 炭素でアミノ基に結合しておると共に該 $\text{SP}^2$ 炭素の $\alpha$ 位に $\text{NR}_1$ 基、好ましくは $\text{NH}$ 基を有することを特徴とし、更にフェノールの5位にアシルアミノ基あるいはウレイド基を有し、フェノールの4位には水素原子又はカラー現像薬酸化体とカップリング反応によりシアノ色像を形成する際離脱しうる基を有していることを特徴とするものであり、そのため種々の良好な性能が得られたものと考えられる。すなわち、本発明のカプラーから得られる色素は光、熱、湿度に対してすぐれた堅牢性を示すと同時に、酸化力の弱い漂白液あるいは疲労した漂白液で処理した場合でも

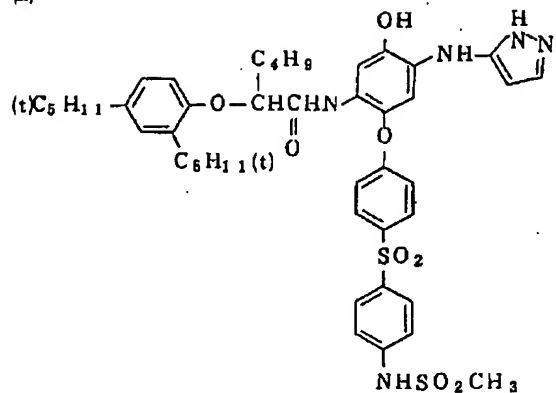
発色濃度の低下がほとんどないという性質を有している。さらには、発色性に優れ、著しく高い感度および最高濃度を与えることが出来るので写真乳剤に含有されるハロゲン化銀量を減少出来るばかりでなく、通常の処理のみならず迅速処理あるいはベンジルアルコール等の発色促進剤の存在しない処理にも適している。これらの特徴は、全く予想し得ない驚くべきことであつた。

以下に本発明に含まれる具体的化合物を例示するが、これらに限定されるものではない。

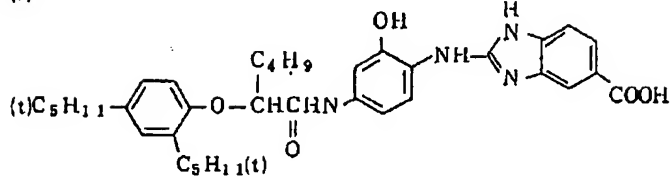




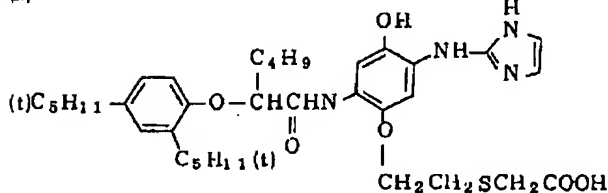
(25)



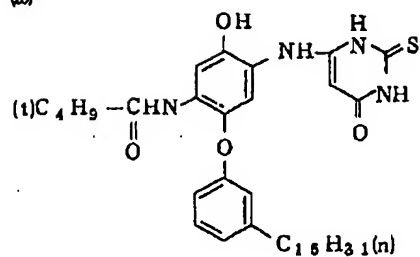
(26)



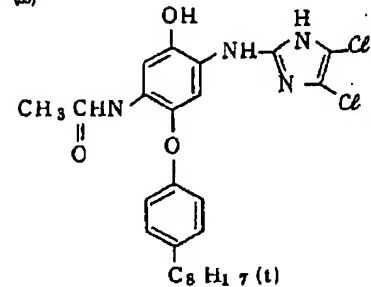
(27)



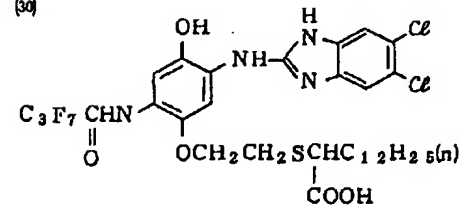
(28)



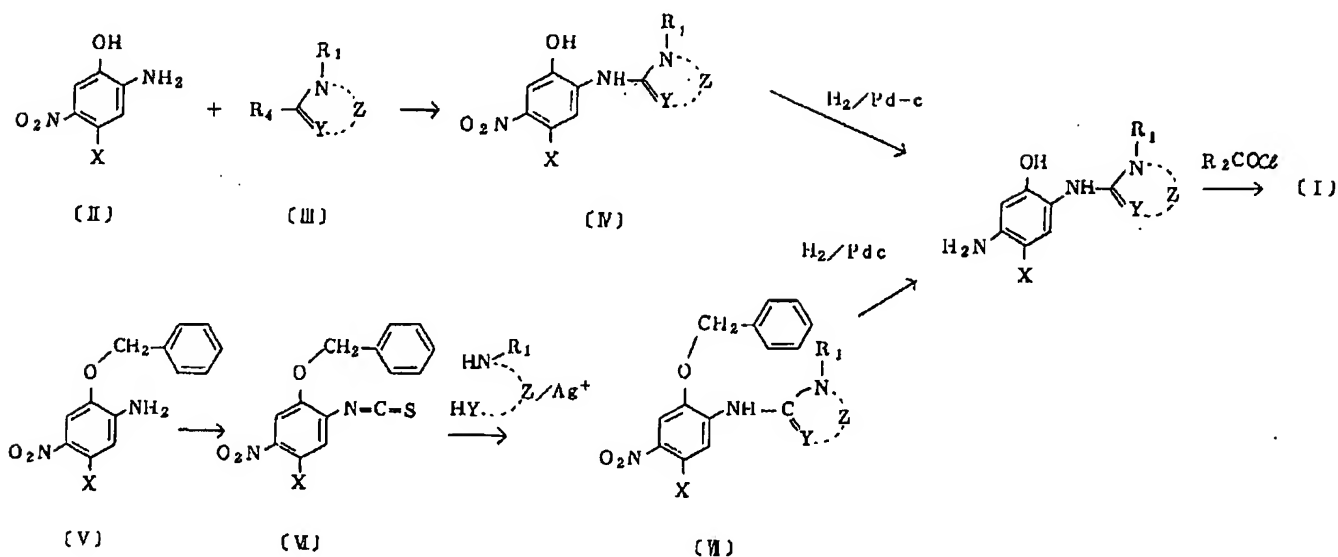
(29)



(30)



本発明のシアソ紫色形成カプラーは下記の一般  
的合成法によつて容易に合成される。





スキーム1に於いて、X、Y、Z、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は一般式〔I〕と同義であり、R<sub>4</sub> は求核剤の攻撃によつて離脱し得る基、好ましくは、ハロゲン原子、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基およびスルホニルオキシ基等を表わす。

以下に具体的合成例を示す。

#### 合成例1 例示化合物(4)の合成

##### 2-ベンジルオキシ-4-ニトロアニリンの合成

5-ニトロ-2-アミノフェノール(30.8g、0.2モル)のDMF(100ml)溶液に、室温にて、窒素雰囲気下、ナトリウムメチラートのメタノール溶液(28%、38.6g、0.2モル)を約10分で滴下する。滴下終了後、ベンジルブロミド(34.2g、0.2モル)を約30分で滴下し、室温にて3時間攪拌を続ける。反応液に水(200ml)を加え、析出した結晶を濾取して粗結晶を得る。粗結晶をメタノール(200ml)に分散し、約10分間遊流した後、室温ま

175°C

##### 2-ベンジルオキシ-4-ニトロ-N-(2-ベンズイミダゾリル)アニリン

上記で得たチオ尿素体(17.5g、0.044モル)、酸化銀(30.8g、0.133モル)をアセトン(500ml)に加え、5時間加熱還流する。生成した硫化銀をセライト濾過により除去した後、アセトンを留去することにより標記化合物12.9g(収率81%)を得る。m.p. 193~195°C

##### 5-アミノ-2-(2-ベンズイミダゾリルアミノ)フェノール

上記ニトロアニリン(7.2g、0.02モル)Pd/c(0.7g)をテトラヒドロフラン(100ml)中、約70°C、水素圧30気圧にて、15時間接触還元した。冷却後、セライトにて、Pd/cを除去し、溶媒を留去し、標記化合物4.1g(収率86%)を得る。m.p. 225°C以上

##### 例示化合物(4)の合成

で冷却、濾過、メタノール洗浄により標記化合物4.1g(収率85%)を得る。m.p. 146~147°C

##### 2-ベンジルオキシ-4-ニトロフェニルイソチオシアナートの合成

2-ベンジルオキシ-4-ニトロアニリン(19.6g、0.08モル)、ジエチルチオカルバモイルクロリド(14.0g、0.092モル)のトルエン(80ml)溶液を5時間加熱還流する。トルエンを留去し、メタノール(100ml)を加えて析出した結晶を濾取し、標記化合物17g(収率76%)を得る。m.p. 115~117°C

##### N-(2-ベンジルオキシ-4-ニトロフェニル)-N'-(2-アミノフェニル)チオ尿素の合成

2-ベンジルオキシ-4-ニトロフェニルイソチオシアナート(15.0g、0.054モル)、O-フェニレンジアミン(5.7g、0.054モル)のトルエン(180ml)溶液を室温にて1時間攪拌する。析出した結晶を濾取し、標記化合物20g(収率93%)を得る。m.p. 172~

上記アミノフェノール(2.88g、0.012モル)、ピリジン(1g、0.012モル)のDMF(35ml)溶液に氷冷下、2-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ヘキサノイルクロリド(4.4g、0.012モル)のDMF(25ml)溶液を約20分で滴下する。更に室温にて1時間攪拌を続ける。反応液に水(500ml)を加え、濃塩酸(1.2ml)にて中和後、酢酸エチル(200ml)で抽出する。酢酸エチル層を真空乾燥後、留去することにより粗油状物を得る。油状物に、MeOH(20ml)、アセトニトリル(20ml)の混合溶媒を加え、加熱溶解後冷却し析出した結晶を濾取し、例示化合物(4)5.8g(収率85%)を得る。m.p. 171~174°C

#### 合成例2 例示化合物(7)の合成

##### 2-メチル-6-ニトロ-5-(4-1-オクチルフェノキシ)ベンゾオキサゾールの合成

1-オクチルフェノール(22.7g、0.11モル)、水酸化カリウム(6.16g、0.11モル)をトルエン(240ml)に加え、加熱還

流し、トルエン(約120ml)を留去しながら発生した水を除去する。反応液を80℃まで冷却し、5-フルオロ-2-メチル-6-ニトロベンゾキサゾール(20g、0.10モル)のDMF(80ml)溶液を加え、約3時間加熱攪拌する。反応液を冷却後、メタノール(200ml)を加え、約10℃まで冷却し、析出した結晶を回収し、標記化合物28g(収率73%)を得る。m.p. 108~111℃

#### 2-アミノ-4-(4-メーオクチルフェノキシ)-5-ニトロフェノールの合成

上記オキサゾール(19.1g、0.05モル)および濃塩酸(20ml)を50%エタノール(200ml)に加え、3時間加熱還流する。冷却後水(100ml)を加え析出した結晶を回収し標記化合物16.5g(収率92%)を得る。m.p. 87~89℃

#### 例示化合物(7)の合成

上記アミノフェノールを用い、合成例1に示したと同様の操作により、例示化合物を得る。

るカプラーがこれに該当する。ポリマーカプラーは①高分子側鎖の官能基を利用してカプラー残基を導入するか、又は②単量体カプラーの重合によりポリマーカプラーとする、のいずれかの方法により製造することができる。②の方法の具体例を挙げると、R<sub>2</sub>に付加重合性エチレン性不飽和基を有するような単量体を、単独重合もしくは共重合可能なその他の単量体と共重合して、ポリマーカプラーが得られる。ラジカル付加重合性の、エチレン性不飽和基を有する2-ヘテロ環アミノ-5-アシルアミノ系モノマーカプラーを、米国特許第3,451,820号、同4,080,211号、同4,207,109号、同4,215,195号、同4,367,282号等に記載の化合物に準じて、製造し、次いで付加重合してポリマーカプラーとすることができる。また、ポリマーカプラーの水溶性ラテックスは、前述の米国特許3,370,952に記載の如く、乳化重合法により、前記モノマーカプラーから直接得ることもでき、あるいは、該モノマーカプラーから一旦親

m.p. 189~192℃

多層カラー感光材料では、混色を少なくし、色再現をよくするためにカプラーを添加した層に固定することが必要である。このカプラーの耐拡散化のために有効な種々の方法が知られている。その1つは、カプラーの分子中に不動化のためのバラスト基を導入するものである。本発明のシアノカプラーにおいて、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、X又はYの少なくとも1つの置換基、好ましくはR<sub>2</sub>にバラスト基を導入することが好ましい。また、Xがバラスト基であり、R<sub>2</sub>がバラスト基でないばあい、カラー現像主薬との酸化カップリングにより生成するシアノ色素に適度な拡散性を賦与して、生成色素像の粒状性を改良することができる。親油性の耐拡散化カプラーは、アルカリに可溶化させるか、あるいは有機溶剤に溶解してゼラチン水溶液中に乳化分散する。

カプラーを耐拡散化する別の方法は、カプラー残基を不動性高分子化合物に側鎖として連結する方法であり、当業界でポリマーカプラーと言われ

油性ポリマーとした後、前記米国特許3,451,820の方法によつて分散し水性ラテックスとすることができる。

本発明を用いて作られた写真乳剤には本発明以外の色像形成カプラーを含んでもよい。カプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散のものが望ましい。カプラーは銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また色補正の効果をもつカラーカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)を含んでもよい。カプラーはカップリング反応の生成物が無色であるようなカプラーでもよい。

黄色発色カプラーとしては公知の開鎖ケトメチレン系カプラーを用いることができる。これらのうちベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。

マゼンタ発色カプラーとしてはピラゾロン系化合物、インダゾロン系化合物、シアノアセチル化合物などを用いることができ、特にピラゾロン系

化合物は有利である。またピラゾロトリアゾール系化合物、ピラソロイミダゾール系化合物、ピラゾロピラゾール系化合物なども有利に用いられる。

シアン発色カプラーとしてはフェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。

この他、カラードカプラー、D I Rカプラー（特に拡散性の大きい現像抑制物質を放出するD I Rカプラー）なども併用することができる。

D I Rカプラー以外に、現像にともなつて現像抑制剤を放出する化合物を、感光材料中に含んでもよく、例えば米国特許3, 297, 445号、同3, 379, 529号、西独特許出願(O L S) 2, 417, 914号、特開昭52-15271号、特開昭53-9116号に記載のものが使用できる。

本発明のカプラーは同一層に二種以上含むこともできる。同一の化合物を異なる2つ以上の層に含んでもよい。

本発明のカプラーは、一般に乳剤層中の銀ノモ

ル当り $2 \times 10^{-3}$ モルないし $5 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-2}$ モルないし $5 \times 10^{-1}$ モル添加される。上記のカプラーと併用される場合は同じ色に発色するカプラーの全部の添加量が上記の範囲内に入るのが好ましい。

上記のカプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法たとえば米国特許2, 322, 027号に記載の方法などが用いられる。たとえばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルフオスフエート、トリフェニルフオスフエート、トリクレシルフオスフエート、ジオクチルブチルフオスフエート）、クエン酸エステル（たとえばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（たとえば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（たとえばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（たとえばジブトキシエチルサクシネート、ジオクチルアセレート）など、または沸点約30°C乃至150°Cの有機溶媒、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチルのとき低級ア

ルキルアセテート、フロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とを混合して用いてもよい。

また特公昭51-39853、特開昭51-59943に記載されている重合物による分散法も使用することができる。カプラーがカルボン酸、スルホン酸のごとき酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入することもできる。

本発明を用いて作られる感光材料には親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでよい。たとえばアリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（たとえば米国特許3, 533, 794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（たとえば米国特許3, 314, 794号、同3, 352, 681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（たとえば特開昭46-2784号に記載のもの）、

ケイヒ酸エステル化合物（たとえば米国特許3, 705, 805号、同3, 707, 375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（たとえば米国特許4, 045, 229号に記載のもの）、あるいはベンゾオキサゾール化合物（たとえば米国特許3, 700, 455号に記載のもの）を用いることができる。さらに米国特許3, 499, 762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカプラー（たとえばα-ナフトール系のシアン色素形成カプラー）や紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されてもよい。

本発明に用いられる写真乳剤はP. Glafkides著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelickman et al著 Making and Coating Photographic

Emulsion(The Focal Press 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。

本発明においては、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤も使うことができる。別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。本発明のカプラーは平板状の粒子、特に粒径/厚さの比が5以上、特に5以上の粒子が全投影面積の50%以上占めるような乳剤と併用してもよい。

ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

写真乳剤の結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを

化合物を加えることができる。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現象促進の目的で、例えばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフオリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、ヨープラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によつて分光増感されてよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素、およびヘミオキサノール色素が包含される。特に有用な色素はシアニン色素、メロシアニン色素および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾ

防止しあるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類(特にノーフエニル- $\gamma$ -メルカプトテトラゾール)など;メルカプトピリミジン類;メルカプトトリアジン類;たとえばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物;アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類(特に4-ヒドロキシ置換(1,3,3a,7)テトラアザインデン類)、ペンタアザインデン類など;ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの

リン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など;これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核;およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、すなわち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン- $\gamma$ -オン核、チオヒダントイン核、 $\gamma$ -チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、これらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せ

は特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有してよい。このような染料にはオキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。中でもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。

本発明を用いてつくられる感光材料において、写真乳剤層その他の親水性コロイド層には、ステルベン系、トリアジン系、オキサゾール系あるいはクマリン系などの増白剤を含んでもよい。これらは水溶性のものでもよく、また水不溶性の増白剤を分散物の形で用いてもよい。

本発明を実施するに際して下記の公知の退色防

止剤を併用することもでき、また本発明に用いる色像安定剤は単独または2種以上併用することもできる。

公知の退色防止剤としてはハイドロキノン誘導体、没食子酸誘導体、p-アルコキシフェノール類、p-オキシフェノール誘導体、ビスフェノール類等がある。

本発明を用いて作られる感光材料は色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明は支持体上に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料にも適用できる。多層天然色写真材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、および青感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に応じて任意にえらべる。赤感性乳剤層にシアニン形成カプラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カプラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カプラーをそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異

なる組合せをとることもできる。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれも用いることができる。処理液には公知のものを用いることができる。処理温度は普通18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cをこえる温度としてもよい。

カラー現像液は、一般に発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンсульホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

この他L.F.A.Mason著Photographic Processing Chemistry(Focal Press刊、1966年)の226~229頁、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-649,33号などに記載のものを用いてよい。

カラー現像液はそのほかアルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩およびリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、沃化物および有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないしカブリ防止剤などを含むことができる。また必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニル-3-ピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(OLS)2,622,950号

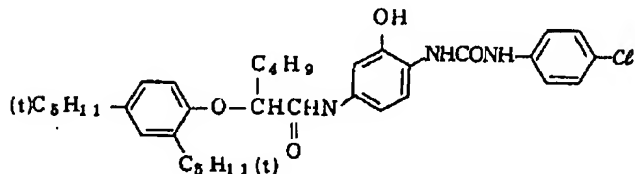
に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現象後の写真乳剤層は通常、漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし、個別にこなわれてもよい。漂白剤としては鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物などが用いられる。たとえばフェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(III)またはコバルト(III)の有機錯塩、たとえばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウムおよびエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

しかつ沃化銀と臭化銀のモル比が6対74である沃臭化銀乳剤/Kpを加え、上記支持体上にカプラー塗布量が $7 \times 10^{-4}$ モル/ $m^2$ になるように塗布した。

この層の上に乾燥膜厚 $\mu$ のセラチン保護層を塗布して試料/Aを作成した。同様の方法により例示カプラー(7)、(8)を用いてカプラー塗布量(モル/ $m^2$ )およびカプラーと銀の混合比率が試料/Aと同じになるようにして、試料/B、/Cを作成した。更に比較カプラーとして本発明外のカプラー(101)、(102)を用いて試料/Aと全く同じ方法により試料/D、/Eを作成し比較試料とした。

比較カプラー(101)、(102)の構造は下記の通り。



漂白または漂白定着液には、米国特許3,042,520号、同3,241,966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8836号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

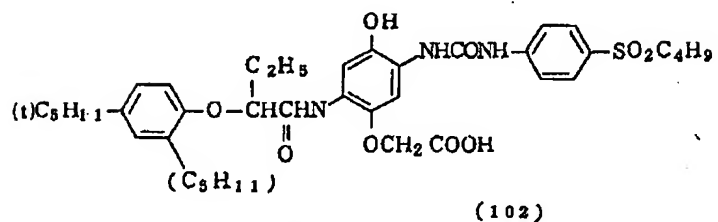
以下、本発明の実施例を掲げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1

セルローストリアセテートフィルム支持体上に下記の順で乳剤層および保護層を塗布して試料を作製した。

例示カプラー(4)114gにジブチルフタレート100ccおよび酢酸エチル100ccを加え60°Cで加熱溶解し、この溶液をセラチン100gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10gを含む50°Cの水溶液1000mlに混合し、ホモジナイザーによつて高速攪拌して微細なカプラー分散物を得た。

このカプラー分散物350gに銀を80g含有



これらの試料にセンチメートル用ウエッジによる露光を与えたのち下記の処理工程にて38°Cで現像処理を行なった。

|          |       |
|----------|-------|
| 1. カラー現像 | 3分15秒 |
| 2. 漂白    | 6分30秒 |
| 3. 水洗    | 3分15秒 |
| 4. 定着    | 6分30秒 |
| 5. 水洗    | 3分15秒 |
| 6. 安定    | 3分15秒 |

各工程に用いた処理液組成は下記の通りである。

#### カラー現像液

|              |       |
|--------------|-------|
| ニトリロ三酢酸ナトリウム | 1.0g  |
| 亜硫酸ナトリウム     | 4.0g  |
| 炭酸ナトリウム      | 30.0g |

|  |         |
|--|---------|
| 臭化カリ   | 1.4g    |
| ヒドロキシルアミン硫酸塩                                       | 2.4g    |
| 4-(N-エチル-N-β-<br>ヒドロキシエチルアミノ)<br>-2-メチルアニリン硫酸<br>塩 | 4.5g    |
| 水を加えて  | 1g      |
| 顔白液  |         |
| 臭化アンモニウム   | 160.0g  |
| アンモニア水(28%)  | 25.0cc  |
| エチレンジアミン-四酢酸ナ<br>トリウム鉄塩                            | 130.0g  |
| 氷酢酸  | 14.0cc  |
| 水を加えて  | 1g      |
| 定着液  |         |
| テトラポリリン酸ナトリウム                                      | 2.0g    |
| 亜硫酸ナトリウム   | 4.0g    |
| チオ硫酸アンモニウム(70%)                                    | 175.0cc |
| 重亜硫酸ナトリウム  | 4.6g    |
| 水を加えて  | 1g      |

していることが分る。

次に現像済の各フィルムの堅牢性の試験を行なった。試料を80℃で暗所に14日間放置したときの堅牢性、60℃で70%RHの暗所に6週間放置したときの堅牢性、並びにキセノン試験機(10万ルツクス)で6日間光を当てたときの堅牢性を夫々初濃度1.0における濃度の低下率を調べた。また80℃、14日間後のかぶり部分の青色光濃度の増加(ステイン)を測定した。結果を表2に示した。

表-2

| フィルム<br>試料 | カ プ ラ ー    | 色像残存率(%)    |                      |                    | 80℃<br>14日間<br>ステイン<br>濃度 |
|------------|------------|-------------|----------------------|--------------------|---------------------------|
|            |            | 80℃<br>14日間 | 60℃,<br>70%RH<br>6週間 | 光(キセ<br>ノン)<br>6日間 |                           |
| /A         | (4)(本発明)   | 100         | 99                   | 98                 | 0.01                      |
| /B         | (7)( )     | 99          | 98                   | 97                 | 0.01                      |
| /C         | (27)( )    | 99          | 98                   | 97                 | 0.02                      |
| /D         | (101)(比較用) | 99          | 97                   | 95                 | 0.04                      |
| /E         | (102)( )   | 95          | 90                   | 91                 | 0.12                      |

## 安定液

|       |       |
|-------|-------|
| ホルマリン | 8.0cc |
| 水を加えて | 1g    |

処理済試料の濃度を赤色光により測定した。

結果を表-1に示した。

表-1

| フィルム試料 | カ プ ラ ー    | 相対感度 | 最大濃度 |
|--------|------------|------|------|
| /A     | (4)(本発明)   | 100  | 1.53 |
| /B     | (7)( )     | 112  | 1.51 |
| /C     | (27)( )    | 115  | 1.50 |
| /D     | (101)(比較用) | 81   | 1.12 |
| /E     | (102)( )   | 102  | 1.25 |

表-1より明らかなように、本発明のカプラーの最大濃度は比較カプラーに較べ著しく向上している。また、4当量カプラーを用いた/Aおよび/Dの比較、2当量カプラーを用いた/B、/Cおよび/Eの比較により、本発明のカプラーは、4当量、2当量のいずれに於いても高い感度を示

本発明のカプラーが形成する色像の耐熱性は十分なものであり、しかもステイン発生も少なかった。

## 実施例 2

ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料試料を作製した。

## 第1層;ハレーション防止層

黒色コロイド銀を含むゼラチン層

## 第2層;中間層

2,5-ジ-1-オクチルハイドロキノンの乳化分散物を含むゼラチン層

## 第3層;第1赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀;5モル%)

銀塗布量 1.6g/m<sup>2</sup>

増感色素I 銀1モルに対して

4.5×10<sup>-4</sup>モル

増感色素II 銀1モルに対して

1.5×10<sup>-4</sup>モル

カプラー(4)(本発明カプラー)

銀 / モルに対して  
0.04モル

カブラーEX-1 銀 / モルに対して  
0.003モル

カブラーEX-7 銀 / モルに対して  
0.0006モル

第4層; 第2赤感乳剤層  
沃臭化銀乳剤(沃化銀; 10モル%)  
銀塗布量 1.4g/m<sup>2</sup>

増感色素I 銀 / モルに対して  
3 × 10<sup>-4</sup>モル

増感色素II 銀 / モルに対して  
1 × 10<sup>-4</sup>モル

カブラー切(本発明カブラー)  
銀 / モルに対して  
0.002モル

銀 / モルに対して  
0.02モル

カブラーEX-1 銀 / モルに対して  
0.0016モル

増感色素IV 銀 / モルに対して  
1.2 × 10<sup>-4</sup>モル

カブラーEX-5 銀 / モルに対して  
0.017モル

カブラーEX-4 銀 / モルに対して  
0.003モル

カブラーEX-8 銀 / モルに対して  
0.0003モル

## 第8層; イエローフィルター層

ゼラチン水溶液中に黄色コロイド銀と2,5-ジ-1-オクチルハイドロキソンの乳化分散物とを含むゼラチン層

## 第9層; 第1青感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀; 6モル%)  
銀塗布量 0.7g/m<sup>2</sup>

カブラーEX-6 銀 / モルに対して  
0.25モル

カブラーEX-7 銀 / モルに対して  
0.015モル

## 第10層; 第2青感乳剤層

## 第5層; 中間層

第2層と同じ

## 第6層; 第1緑感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀; 4モル%)  
銀塗布量 1.2g/m<sup>2</sup>

増感色素III 銀 / モルに対して  
5 × 10<sup>-4</sup>モル

増感色素IV 銀 / モルに対して  
2 × 10<sup>-4</sup>モル

カブラーEX-2 銀 / モルに対して  
0.05モル

カブラーEX-3 銀 / モルに対して  
0.008モル

カブラーEX-7 銀 / モルに対して  
0.0015モル

## 第7層; 第2緑感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀; 8モル%)  
銀塗布量 1.3g/m<sup>2</sup>

増感色素III 銀 / モルに対して  
3 × 10<sup>-4</sup>モル

沃臭化銀(沃化銀; 6モル%)

銀塗布量 0.6g/m<sup>2</sup>

カブラーEX-6 銀 / モルに対して  
0.06モル

## 第11層; 第1保護層

沃臭化銀(沃化銀1モル%, 平均粒径0.07μ)  
銀塗布量 0.5g/m<sup>2</sup>

紫外線吸収剤UV-1の乳化分散物を含むゼラチン層

## 第12層; 第2保護層

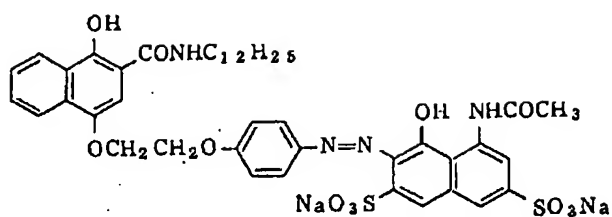
トリメチルメタノアクリレート粒子(直径約1.5μ)を含むゼラチン層を塗布。

各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤H-1や界面活性剤を添加した。以上の如くして作製した試料を試料(2A)とした。

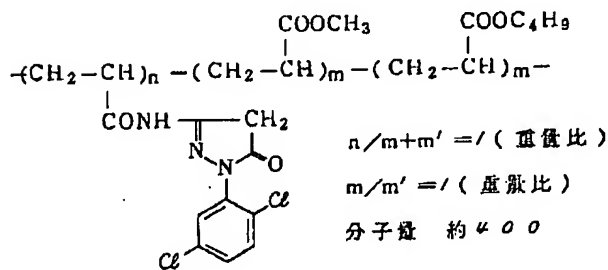
試料を作るのに用いた化合物



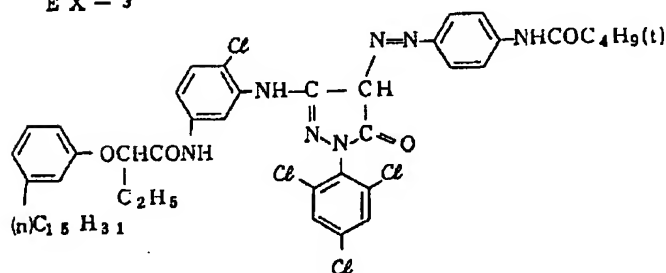
EX-1



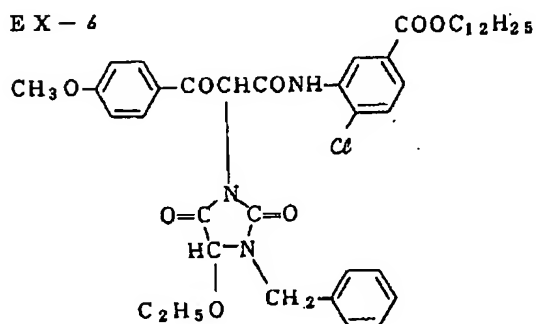
EX-2



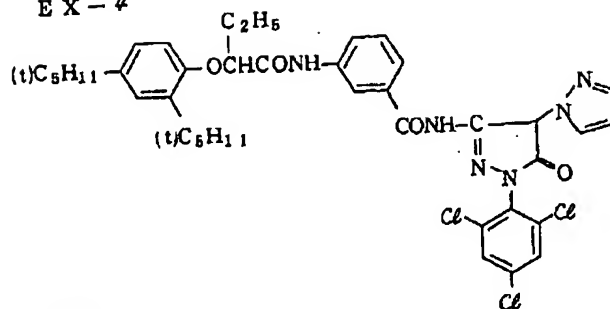
EX-3



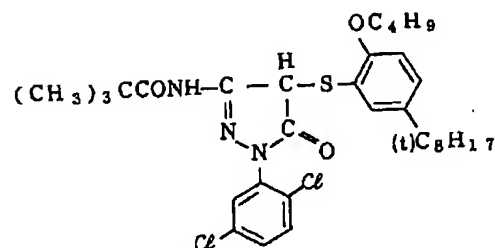
EX-4



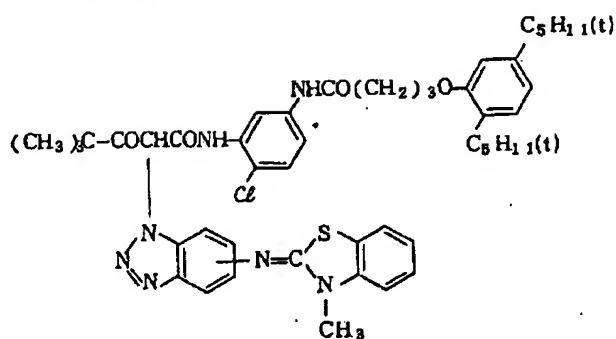
EX-4



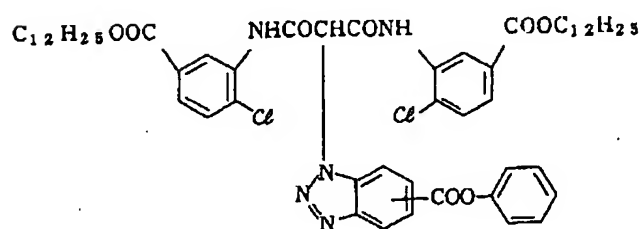
EX-5



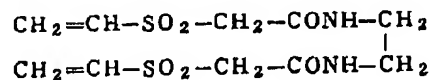
EX-8



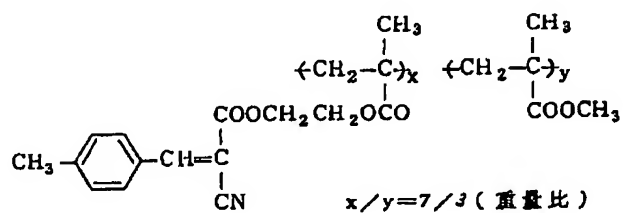
EX-7



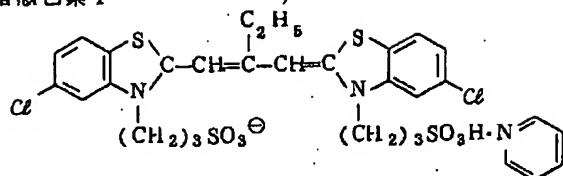
H-1



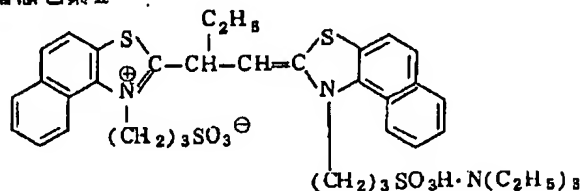
UV-1



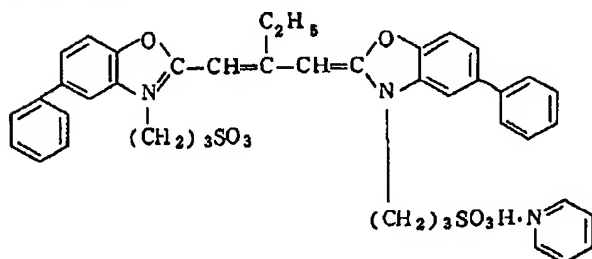
増感色素 I



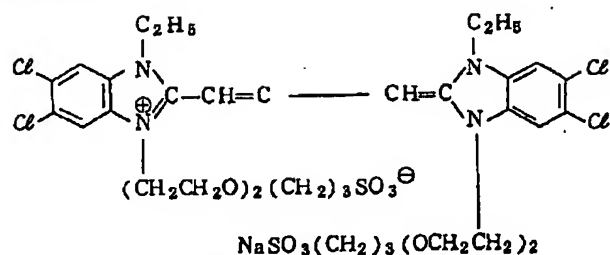
増感色素 II



増感色素 III



増感色素 IV



ここで用いる現像処理は下記の通りに38°Cで行った。

- |          |         |
|----------|---------|
| 1. カラー現像 | 3分 / 5秒 |
| 2. 漂白    | 6分30秒   |
| 3. 水洗    | 3分 / 5秒 |
| 4. 定着    | 6分30秒   |
| 5. 水洗    | 3分 / 5秒 |
| 6. 安定    | 3分 / 5秒 |

各工程に用いた処理液組成は下記の通りである。

## カラー現像液

|              |       |
|--------------|-------|
| ニトリロ三酢酸ナトリウム | 1.0g  |
| 亜硫酸ナトリウム     | 4.0g  |
| 炭酸ナトリウム      | 30.0g |

## 安定液

|       |       |
|-------|-------|
| ホルマリン | 8.0cc |
| 水を加えて | 1g    |

試料2Aの第4層および第5層のカプラーを表-3に示した如く変更する以外は試料2Aと全く同様に試料2B、2Cを作成した。得られた試料を実施例1に示したと同様、露光および現像処理したものを赤色光で濃度測定し、その結果を表-3に示した。更に、これらの現像済フィルムを用いて実施例1で示したと同様、堅牢性の試験を行ないその結果を表-4に示した。

表-3

| フィルム試料 | カプラー        |             | 相対感度 | 最大濃度 |
|--------|-------------|-------------|------|------|
|        | 第4層         | 第5層         |      |      |
| 2A     | (4) (本発名)   | (2) (本発明)   | 100  | 1.28 |
| 2B     | (2) ( ' )   | (2) ( ' )   | 98   | 1.30 |
| 2C     | (101) (比較用) | (102) (比較用) | 92   | 1.12 |

|  |      |
|--|------|
| 臭化カリ                                   | 1.4g |
| ヒドロキシアミン硫酸塩                            | 2.4g |
| 4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルアニリン硫酸塩 | 4.5g |
| 水を加えて                                  | 1g   |

## 漂白液

|                     |        |
|---------------------|--------|
| 臭化アンモニウム            | 160.0g |
| アンモニア水(28%)         | 25.0cc |
| エチレンジアミン-四酢酸ナトリウム鉄塩 | 130.0g |
| 氷酢酸                 | 14.0cc |
| 水を加えて               | 1g     |

## 定着液

|                 |         |
|-----------------|---------|
| テトラボリン酸ナトリウム    | 2.0g    |
| 亜硫酸ナトリウム        | 4.0g    |
| チオ硫酸アンモニウム(70%) | 175.0cc |
| 重亜硫酸ナトリウム       | 4.6g    |
| 水を加えて           | 1g      |

## 手続補正書

表-4

昭和59年5月28日

| フィルム試料 | カ プ ラ ー           | 色像残存率(%)    |                      |                    | 80℃、<br>14日間<br>ステイン<br>濃度 |
|--------|-------------------|-------------|----------------------|--------------------|----------------------------|
|        |                   | 80℃<br>14日間 | 60℃、<br>70%RH<br>6週間 | 光(キセ<br>ノン)<br>6日間 |                            |
| 2A     | (4)、(20) (本発明)    | 98%         | 97%                  | 97%                | 0.01                       |
| 2B     | (2)、(20) (  )     | 98%         | 98%                  | 97%                | 0.01                       |
| 2C     | (101)、(102) (比較用) | 94%         | 92%                  | 92%                | 0.06                       |

本発明のカプラーは感度、発色性に優れると同  
時に、耐熱性、耐光性にも優れ、しかもステイン  
の発生が少ない。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和59年特 願 第 70512 号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係

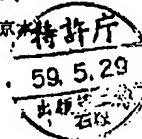
特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社  
代表者 大 西 資



連絡先 〒106 東京都港区西麻布3丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京  
電話 (406) 2537



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」  
の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下  
記の通り補正する。

- 1) 第2頁12行目の

「芳香族一般」を

「芳香族一般」

と補正する。

- 2) 第3頁下から5行目の

「低減できる」を

「低減でき、」

と補正する。

- 3) 第4頁下から5行目の

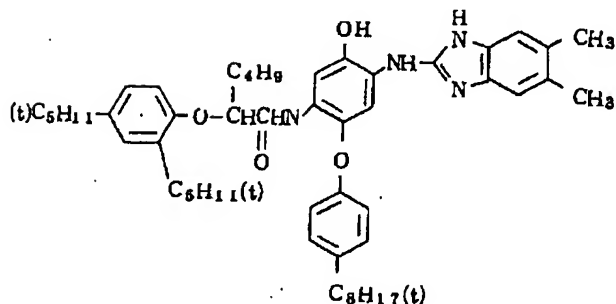
「2倍にウレイド基および5倍」を

「2位にウレイド基および5位」

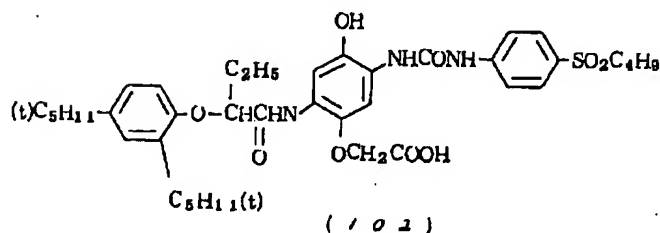
と補正する。

- 4) 第17頁の化合物(7)を次の構造に補正する。

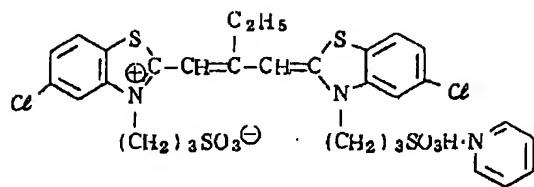
「



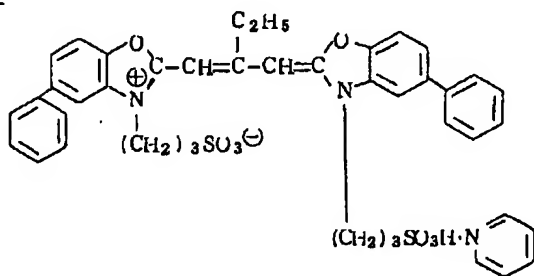
- 5) 第49頁の化合物(102)を次の構造に  
補正する。



- 6) 第62頁の増感色素Iを次の構造に補正す  
る。



7) 第 62 頁の増感色素Ⅲを次の構造に修正する。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**